

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290649

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/84

C09K 11/08

H01J 29/20

(21)Application number : 11-102164

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 09.04.1999

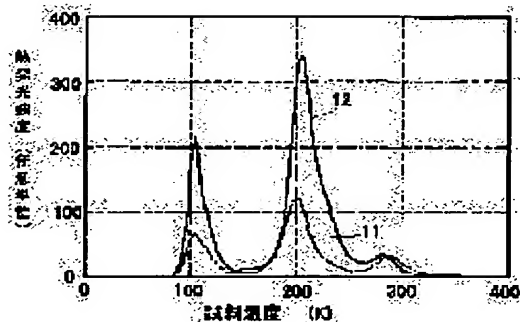
(72)Inventor : MATSUKIYO HIDEJI  
NISHIKAWA MASAKI

## (54) FLUORESCENT SUBSTANCE, ITS PRODUCTION, AND COLOR CATHODE RAY TUBE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorescent substance with little reduction in emission efficiency even under a condition severe in excitation conditions and environmental temperatures of a fluorescent film and used for color cathode ray tubes excellent in emitting characteristics by specifying the ratio of the integrated intensity of a thermoluminescent intensity curve before and after the heat treatment.

SOLUTION: In the fluorescent substance, the ratio (I1/I2) of the integrated intensity (I1) of a thermoluminescence intensity curve in the temperature range of 80-400 K measured in an inactive gas before the heat treatment by bringing europium as an emission center and oxygen and sulfur as basic structural elements and the integrated intensity (I2) of a thermoluminescence intensity curve in the temperature range of 80-400 K after 1 hour heat treatment at 850-1150° C in an atmosphere containing <0.2 vol.% of oxygen in the aforesaid active gas is brought to  $\leq 0.8$ . To obtain the subject fluorescent substance, it is preferable to have a previous processing and a post-processing.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290649

(P2000-290649A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 K 11/84

11/08

H 0 1 J 29/20

識別記号

CPD

F I

C 0 9 K 11/84

11/08

H 0 1 J 29/20

デマコト\* (参考)

CPD 4 H 0 0 1

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-102164

(22) 出願日

平成11年4月9日 (1999. 4. 9)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 松清 秀次

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立

製作所ディスプレイグループ内

(72) 発明者 西川 昌樹

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立

製作所ディスプレイグループ内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

Fターム(参考) 4H001 CF02 XA08 XA16 XA39 YA63

(54) 【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法並びにそれを用いたカラー陰極線管

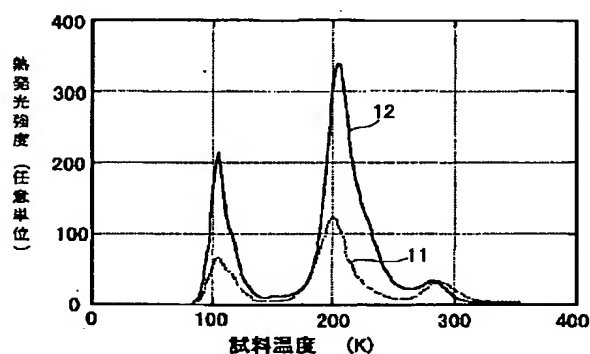
(57) 【要約】

【課題】 励起電流密度の増加や、輝度飽和、蛍光膜の温度上昇に伴う蛍光体の発光効率の低下を解決する。

【解決手段】 ユーロピウム付活酸硫化イットリウム赤色蛍光体 ( $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ ) の製造に際し、蛍光体合成後、微量の酸素を含むアルゴン雰囲気中で高温熱処理する工程を通して、蛍光体の酸素空孔密度を低減する。

【効果】 上記熱処理により、未処理品をより約5%輝度が高い赤色蛍光体を得らる。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ユーロピウムを発光センタとしたイットリウム、酸素及び硫黄を基本構成元素とする蛍光体において、

不活性ガス雰囲気中で加熱処理する前に測定した温度範囲80K～400Kの熱発光強度曲線の積分強度（ $I_1$ ）と、前記活性ガス中に酸素を体積比で0.2未満含有する雰囲気中で、850℃を越え1150℃未満で1時間加熱処理した後に測定した温度範囲80K～400Kにおける熱発光強度曲線の積分強度（ $I_2$ ）、との比（ $I_2/I_1$ ）が0.8以下であることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】ユーロピウムを発光センタとしたイットリウム、酸素及び硫黄を基本構成元素とする蛍光体の製造方法において、原料を混合した後に空気中で加熱処理する前工程と、不活性ガス雰囲気中で加熱処理する後工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項3】請求項2に記載の蛍光体の製造方法において、前記後工程が不活性ガスが酸素を含有していて、前記不活性ガスに対する酸素の体積比が0.2未満であって、加熱処理温度が850℃を越え1150℃未満であること特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項4】請求項3に記載の蛍光体の製造方法において、前記後工程で不活性ガスが含有する酸素の体積比が0.002～0.1であって、加熱処理温度が900℃～1100℃であることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項5】内面に赤、緑、青の蛍光体を有する蛍光膜を形成したフェースプレートと、該蛍光膜に近接して配置した色選別電極と、該蛍光膜に向けて電子線を発する電子銃と、前記電子線を偏向する偏向ヨークとを備えたカラー陰極線管において、前記蛍光体が、ユーロピウムを発光センタとしたイットリウム、酸素及び硫黄を基本構成元素とし、かつ前記蛍光体を不活性ガス雰囲気中で加熱処理する前に測定した温度範囲80K～400Kの熱発光強度曲線の積分強度（ $I_1$ ）と、前記蛍光体を前記活性ガス中に酸素を体積比で0.2未満含有する雰囲気中で、850℃を越え1150℃未満で1時間加熱処理した後に測定した温度範囲80K～400Kにおける熱発光強度曲線の積分強度（ $I_2$ ）、との比（ $I_2/I_1$ ）が0.8以下であることを特徴とするカラー陰極線管。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は発光特性に優れたカラー陰極線管用蛍光体、その製造方法、この蛍光体を用いて蛍光膜を形成したカラー陰極線管に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸硫化イットリウム（ $Y_2O_3S$ ）を母体結晶とする蛍光体はよく知られている材料の一つであり、なかでもユーロピウム付活酸硫化イットリウム（ $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ ）は、直視型陰極線管の赤色蛍光体として使用されている。この材料の蛍光体合成に関する技術、及びカラ

ーTV用蛍光体としての記述は、例えば蛍光体ハンドブック（蛍光体同学会編、オーム社出版、1987）中の166～180ページ、及び254～283ページに詳細に記載されている。前記蛍光体ハンドブックにも記載されているように、前記ユーロピウム付活酸硫化イットリウム（ $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ ）蛍光体の場合、励起密度を大きくしても発光強度が増大しなくなるといういわゆる輝度飽和を改善するために、微量の希土類イオン、具体的にはテルビウム（ $Tb^{3+}$ ）もしくはプラセオジウム（ $Pr^{3+}$ ）が添付されている。また、前記蛍光体ハンドブックには、 $Eu^{3+}$ 濃度を低くし発光色調を深赤色化するために、サマリウムイオン（ $Sm^{3+}$ ）を添加することも記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ユーロピウム付活酸硫化イットリウム（ $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ ）は、前述のように直視型カラー陰極線管の赤色蛍光体としての用途が多い。ところがこの蛍光体は、陰極線管の表示画像が高精細・高コントラスト化するにつれて励起電流密度が増加するために、輝度飽和や蛍光膜の温度上昇に伴う発光効率の低下、いわゆる温度消光が顕著となる欠点を有している。その結果、陰極線管の表示画像の品質が低下する問題がある。

【0004】本発明の第一の目的は、蛍光膜の励起条件や環境温度が厳しい条件でも発光効率低下の少ない蛍光体を提供することである。

【0005】本発明の第二の目的は、励起条件や環境温度が厳しい条件でも発光効率低下の少ない蛍光体の製造方法を提供することである。

【0006】さらに第三の目的は、上記励起条件や環境温度が厳しい条件でも発光効率低下の少ない蛍光体を用いた蛍光膜を備えた高い画面輝度の陰極線管を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】（1）本発明の蛍光体はユーロピウムを発光センタとしたイットリウム、酸素及び硫黄を基本構成元素とし、該蛍光体を不活性ガス雰囲気中で加熱処理する前に測定した温度範囲80K～400Kの熱発光強度曲線の積分強度（ $I_1$ ）と、前記活性ガス中に酸素を体積比で0.2未満含有する雰囲気中で、850℃を越え1150℃未満で1時間加熱処理した後に測定した温度範囲80K～400Kにおける熱発光強度曲線の積分強度（ $I_2$ ）、との比（ $I_2/I_1$ ）が0.8以下である。

【0008】（2）本発明の蛍光体、ユーロピウムを発光センタとしたイットリウム、酸素及び硫黄を基本構成元素とする蛍光体を、原料を混合した後に空気中で加熱処理する前工程と、不活性ガス雰囲気中で加熱処理する後工程とを有する方法で製造する。

【0009】この蛍光体製造方法において、前記後工程が不活性ガスが酸素を含有していて、前記不活性ガスに

対する酸素の体積比が0.2未満好ましくは0.002～0.1であって、加熱処理温度が850℃を越え1150℃未満好ましくは900℃～1100℃である。

【0010】(3)本発明のカラー陰極線管は、内面に赤、緑、青の蛍光体を有する蛍光膜を形成したフェースプレートと、該蛍光膜に近接して配置した色選別電極と、該蛍光膜に向けて電子線を発する電子銃と、前記電子線を偏向する偏向ヨークとを備えおり、前記蛍光体が、ユーロピウムを発光センタとしたイットリウム、酸素及び硫黄を基本構成元素とし、かつ前記蛍光体を不活性ガス雰囲気中で加熱処理する前に測定した温度範囲80K～400Kの熱発光強度曲線の積分強度( $I_1$ )と、前記蛍光体を前記活性ガス中に酸素を体積比で0.2未満含有する雰囲気中で、850℃を越え1150℃未満で1時間加熱処理した後に測定した温度範囲80K～400Kにおける熱発光強度曲線の積分強度( $I_2$ )、との比( $I_2/I_1$ )が0.8以下である。

【0011】蛍光体の発光特性を左右する要因として、結晶中の欠陥(トラップ)が挙げられる。トラップは電子もしくは正孔を捕獲するため、本来発光センタに伝達されるエネルギーがトラップで消費され、その結果発光特性に悪影響を及ぼすことが多い。従って、蛍光体の劣化は結晶中のトラップ密度の大小が深く関与していると考えられている。本発明の発明者は以下のように考えた。酸素を構成元素とする蛍光体の場合、蛍光体の合成中に酸素空孔が形成され、この酸素空孔がトラップとなる場合が多いと考えた。また、ユーロピウム付活酸硫化イットリウム( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ )を水素気流中で熱処理すると母体の着色が観察されたことから、熱処理中に酸素空孔が母体に形成されると考えた。従って、この酸素空孔を形成できないようにすることと、生じた酸素空孔を補修し消滅させることにより、蛍光体の発光特性を優れたものにできると考えるに至った。この観点から本発明では、蛍光体合成後に行う熱処理プロセスでこの課題に対処した。但し、酸素を補うために、単に酸素気流中で蛍光体を熱処理すればよい訳ではない。例えば母体結晶が $Y_2O_2S$ の場合、酸素濃度が高いと熱処理中に硫酸イオン( $SO_4^{2-}$ )が生成し、さらに酸化が進むと酸化物( $Y_2O_3$ )となる。従って、蛍光体の酸化状態を精密に制御することが肝要である。本発明では、アルゴン(Ar)ガス中の酸素含有量に注目して、熱処理を行った。当然のことながら、アルゴンの代りにネオンのような不活性ガスに所望の濃度の酸素ガスを混合して用いることも可能である。また、酸素空孔は蛍光体が酸硫化物であるがゆえに生成するので、イットリウム(Y)の一部を他のイオン、例えばランタン(La)やガドリニウム(Gd)などで置換した母体材料でも同様の効果が期待できる。本発明では、赤色蛍光体として広く使用されているユーロピウム付活酸硫化イットリウム( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ )についての

( $Pr^{3+}$ )などの酸硫化物蛍光体でも同様である。

【0012】前記トラップの深さ及びトラップに捕獲された電子や正孔(以下、これらをキャリアと呼ぶ。)の密度の測定方法としては、熱発光(thermoluminescence)現象を測定プローブとして利用する方法が知られている。この熱発光とは、励起を停止した後に試料の温度を上げることによりトラップに捕獲されているキャリアが熱的に開放されて、発光センタで輻射再結合することにより再び発光する現象である。従って、トラップに捕獲されているキャリアが多いほど、すなわちトラップ密度が高いほど熱発光強度が強い。本発明では、高い精度で制御した一定昇温速度条件下で熱発光の強度を測定し、試料温度に対する熱発光強度の関数として表示した熱発光曲線(グローカーブ)をトラップ評価の手段とした。なお、測定に用いるテストピースは、Niメッキした無酸素銅製基板上に水ガラスを用いた凝集沈降により蛍光体試料を均一塗布したものである。膜重量は4.5mg/cm<sup>2</sup>前後になるように沈降量を制御した。この測定手法では、蛍光膜サンプルを同一量、同一面積にできるので、異なる試料の相対比較が容易にできる。測定装置は、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティ(Journal of Electrochemical Society)、145巻の1、270ページ(1998)に記載されているものである。以下の手順で測定した。(1)クライオスタット内にセットした試料に約80Kの低温で紫外線(波長;254nm)を1時間照射して、トラップにキャリアを捕獲させた。(2)紫外線の照射を止め、10分間そのまま約80Kに放置した後、一定の速度(毎秒0.1K)で試料を昇温した。この際、100K以下の低温における昇温でも設定温度に対して誤差0.1%以下の精度で昇温速度を制御した。(3)試料温度はKタイプ熱電対により測定し、熱発光強度は光電子増倍管(浜松フotonクス社製、R268)を用いてモニタし、熱発光強度と温度をプロットした。

【0013】説明の便宜上、後述の実施例1で得たユーロピウム付活酸硫化イットリウム( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ )蛍光体試料のグローカーブ11を図1に示す。また比較のために、合成後の熱処理を実施しない試料(比較例1)のグローカーブ12も図1に併記した。本発明で得た蛍光体は、同一条件で測定した比較例に比べて熱発光強度が大きく減少しており、結晶中の有害なトラップの密度が低減していることがわかる。試料温度80K～400Kの範囲で、横軸と熱発光曲線とで囲まれる面積、すなわち積分強度で本発明の蛍光体と比較例と比べると、本発明蛍光体の積分強度( $I_2$ )は比較例の積分強度( $I_1$ )の43%程度である。この積分強度比を尺度にした場合、後述する輝度の発現効果を考慮して80%以下にトラップ密度を低減することが望ましい。

【0014】また本発明実施例では、主に電子線励起による蛍光体の発光強度を定量的に表すために、面積40

×30mm<sup>2</sup>に、30kVで加速した電子線を所定の電流量で照射して各試料の発光強度比較を行った。測定装置は、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティ (Journal of Electrochemical Society)、143巻の5、1684頁(1996)に記載されているものを用いた。なお、蛍光膜の発光強度測定は、色彩色差計(ミノルタ製、CS100)を用いた。また、照射電流を変えて輝度の照射電流依存性を測定し、照射電流の増大に伴う輝度の伸びを電流係数にて評価した。本発明では電流係数を以下の手順で算出した。まず、上記加速電圧及び照射面積と同一条件で、電子線照射電流を0.

5、0.7、1.0、1.2、1.5、2.0、3.0、5.0μAと変え、それぞれの場合の輝度を測定し、電流の常用対数値を横軸に輝度の常用対数値を縦軸にプロットする。この両対数プロットを、最小二乗近似を用いて便宜的に三次曲線にフィッティングさせ、その微係数から電流1.2μAにおける曲線の傾きを求める。こうして求めた電流係数が1に近いほど照射した電流量に比例して発光強度が増大することになり、蛍光体の発光特性として好ましい。言い換えると、前記電流係数が1より低い数値になると照射電流を増大しても輝度の伸びが鈍化するため、高輝度化が実現できない。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図を用いながら説明する。

【0016】(実施例1~4)純度99.999%以上の酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)10.861gと純度99.99%以上の酸化ユーロピウム(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)0.669gをメノウ製乳鉢内で、エタノールを少量加えて混合した。なお酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、テルビウム(Tb)と共沈させて所定の量を含むようにした。純度99.99%以上の酸化サマリウム(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を硝酸(HNO<sub>3</sub>)に加熱溶解させ、サマリウム(Sm)として水溶液1ml中に1mg含有する溶液を調製した。このサマリウム(Sm)を水溶液メスピベットを用いて希望の添加濃度になるように上記乳鉢内に加え、混合した。この原料混合物を空气中約120℃で1時間ほど乾燥させた。この混合物と純度99%以上の硫黄華3.413gと、純度99.99%以上の炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)3.413gと、純度98%以上のリン酸カリウム(K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)0.923gとをよく混合した後、アルミナルツボに入れ空气中1150℃で2時間加熱処理した。この時、アルミナルツボに蓋を被せ、ルツボと蓋とをアロンセラミック(東亜合成\*

\*化学社商品名)で封止し、外気から遮断した。得られた生成物をまず水洗処理を2回行い、次いでポリアミド樹脂製のメッシュ(開口部が約60μm四方)に水洗した生成物をそのまま通した後、約1mol/lの塩酸(HCl)による洗浄、次いで純水による洗浄を3回行った。蛍光体粉末を乾燥させたものをアルミナ製の容器に移し、アルゴンガスの流量を毎分500mlに設定した管状電気炉内で加熱処理をした。処理条件は1000℃で、1時間熱処理である。冷却後、さらに蛍光体粒子の分散性をよくするために、微細なZnOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をいわゆるゾルゲル法によって付着させた。蛍光体粒子を濾別後、空气中120℃で乾燥させた。こうして得られた化合物は、赤色発光を示す蛍光体であり、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察の結果平均粒径5μmの粉体であることが判った。また粉末X線回折による測定の結果、回折パターンはASTM(American Society for Testing and Materials)データに掲載されたY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sのパターンと一致した。また、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS、Inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectroscopy)を用いて分析した結果、蛍光体1g中に含まれる不純物濃度は、仕込み濃度に誤差範囲内で合致する分析値であった。意図的に添加した微量成分はほぼ蛍光体結晶中に取り込まれていると考えられる。こうして得た蛍光体試料をNiメッキした無酸素銅製基板上に、水ガラスを用いた凝集沈降方法によって均一に塗布し、蛍光体の発光特性を評価するテストピースとした。

【0017】図1に本実施例の蛍光体の熱発光曲線11と、比較例1として合成後に熱処理を行わない試料の熱発光曲線12とを示す。図1から、本実施例の蛍光体は合成後に熱処理を行っているため、蛍光体中のトラップ密度が減少していることがわかる。なお、定量的に比較するために、80K~400Kまでの測定温度範囲で熱発光曲線の積分強度を、本実施例の蛍光体と比較例1とを比べるとその比は0.43:1であり、本実施例蛍光体中のトラップ密度が比較例1より低減されている。

【0018】また、室温(300K)状態における電子線励起による発光強度を前述の測定装置を用いて調べた(加速電圧:30kV、照射電流:1.2μA、照射面積:40×30mm<sup>2</sup>、照射面積当りの電流は0.1μA/cm<sup>2</sup>である)。測定結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

表1 熱処理の有無によるY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>蛍光体の発光特性比較

	相対輝度	電流係数
実施例1(熱処理あり)	1.05	0.96
比較例1(熱処理なし)	1	0.94

【0020】本実施例の蛍光体と、合成後に熱処理を行わない試料(比較例1)とを比べると、本実施例で得

た蛍光体試料の輝度が約5%高い値を示している。また、前述した電流係数を指標として両者の比較も行っ

た。熱処理を行った本実施例の蛍光体の方が比較例 1 より約 2 %高い値を示し、輝度飽和の度合いが小さいことがわかる。

【0021】実施例 1 と同様の方法で蛍光体を合成し、合成後のアルゴンガス気流中における熱処理の温度条件のみを変えた試料を実施例 2 ～ 4 として作製した。実施 \*

表 2  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  蛍光体における発光特性の熱処理温度依存性

	相対輝度	電流係数
実施例 2 (熱処理温度: 900℃)	1.01	0.95
実施例 3 (熱処理温度: 950℃)	1.04	0.96
実施例 1 (熱処理温度: 1000℃)	1.05	0.96
実施例 4 (熱処理温度: 1100℃)	1.01	0.95
比較例 2 (熱処理温度: 850℃)	0.98	0.94
比較例 3 (熱処理温度: 1150℃)	0.99	0.94
比較例 1 (熱処理なし)	1	0.94

【0023】図 2 において、符号 11、21、22、23 はそれぞれ実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4 の熱発光曲線を、符号 12 は比較例 1 の熱発光曲線を示す。図 2 に示すように、1000℃で熱処理した実施例 1 の蛍光体試料が最も低い熱発光強度を示している。すなわち、実施例 1 の試料が結晶中の欠陥密度が小さく良好である。実施例 1 と同様に、前記比較例 1 と実施例 2 ～ 4 との熱発光曲線の積分強度比を求めると、実施例 2、3 及び 4 はそれぞれ前記比較例 1 の 80%、71% 及び 66% であった。また、輝度については表 2 に示すように、1000℃で熱処理した実施例 1 の試料が最も高い輝度を示している。比較例 2 及び比較例 3 として熱処理温度のみを 850℃、1150℃として同様に作製した試料の輝度は、熱処理をしていない前記比較例 1 とほぼ同等の値となっている。また電流係数の値は輝度と類似した傾向、すなわち 1000℃で熱処理した実施例 4 の試料が最も高い電流係数を示し、処理温度が低すぎても高すぎても好ましくない。これらの実験結果から、熱処理温度が蛍光体の発光特性改善に大きく寄与していることが明らかになった。蛍光体の熱処理温度範囲は 850℃より高く 1150℃より低い範囲、好ましくは 9

\*例 1 と同様に、評価用のテストピースを作製し熱発光曲線の測定と試料の輝度及び電流係数を測定した。図 2 及び表 2 に前記実施例 1 と併せて測定結果を示す。

【0022】

【表 2】

00℃から 1100℃の範囲が良いことがわかる。

20 【0024】以上のように、実施例 1 に代表される本実施例のユーロピウム付活酸硫化イットリウム ( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ) 蛍光体は、制御された雰囲気内で熱処理を行うことにより未処理のものに比べて欠陥密度が大幅に低減されており、また約 5 %輝度が高く、電流係数も約 2 %高い。

30 【0025】(実施例 5～8) 実施例 1 と同様にして蛍光体を合成し、合成後のアルゴンガス気流中における熱処理温度を 1000℃とし、アルゴンガスに対する酸素の混合比率のみを変えた試料を実施例 5～8 として作製した。なお、この一連の実験においては、アルゴンガスは純化器を通して微量に含まれる酸素を 0.1 %以下にし、この後に所定量の酸素を混合した。酸素/アルゴンの混合比率は、流量比から求めた体積比とした。実施例 1 と同様に、評価用テストピースを作製し熱発光曲線の測定と試料の輝度及び電流係数を測定した。測定結果を図 3 及び表 3 に示す。

【0026】

【表 3】

表3  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  蛍光体における発光特性の酸素混合比率依存性

	相対輝度	電流係数
実施例5 (混合比: 0.002)	1.01	0.95
実施例6 (混合比: 0.01)	1.04	0.96
実施例7 (混合比: 0.05)	1.05	0.96
実施例8 (混合比: 0.1)	1.01	0.95
比較例4 (混合比: 0)	0.98	0.94
比較例5 (混合比: 0.2)	0.99	0.94
比較例1 (熱処理なし)	1	0.94

【0027】図3において、符号31、32、33、34はそれぞれ実施例5、実施例6、実施例7、実施例8の熱発光曲線を、符号12は比較例1の熱発光曲線を示す。図3の熱発光曲線に示すように、酸素／アルゴンの混合比が0.05で熱処理した実施例8の試料が最も低い熱発光強度を示しており、結晶中の欠陥密度が小さいことがわかる。実施例1～4と同様に、熱発光曲線の積分強度を比較例1と比べると、実施例5、6、7及び8はそれぞれ77%、66%、43%及び54%であった。また、表3に示す相対輝度のデータから、同じく酸素／アルゴンの混合比が0.050で熱処理した実施例7の試料が最も高い輝度を示している。比較例4及び比較例5として同時に作製した試料の輝度は、熱処理をしていない比較例1と同等もしくはそれ以下の値となっており、熱処理の効果を発現していない。また電流係数の値を見ると、輝度の傾向と類似した結果となった。これらの結果から、熱処理する際の雰囲気における酸素濃度が発光特性改善に大きく寄与していることが判り、酸素／アルゴンの混合比は0.002から0.1が好ましい。

【0028】以上のように、実施例5～8に示すようにユーロピウム付活酸硫化イットリウム ( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ) 蛍光体は、酸素／アルゴンの混合比を制御した雰囲気中で熱処理を行うことにより、熱処理を実施しない比較例1の蛍光体に比べて欠陥密度が大幅に低減し、輝度を約5%高く、電流係数を約2%高くすることができる。

表4 熱処理の有無による  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  蛍光膜の発光特性比較  
(21インチカラーディスプレイ管による赤色輝度の比較)

	相対輝度	電流係数
実施例9 (熱処理あり)	1.04	0.96
比較例6 (熱処理なし)	1	0.94

【0031】本実施例カラーディスプレイ管と合成後の熱処理を行っていない比較例1の蛍光体を蛍光膜にしたカラーディスプレイ管(比較例6)と比べると、本実施例も輝度が約4%高い値を示した。また、前述の電流係数で両者を比較すると、熱処理を行った本実施例陰極線管の方が約2%が高い数値を示し、輝度飽和の度合いが小さいことがわかる。

\*【0029】(実施例9) 代表的な受像装置として陰極線管(21インチカラーディスプレイ管)を用いて以下の検討を行った。蛍光体材料は、上記実施例1で得た赤色蛍光体 ( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ) と、市販の顔料付き青色蛍光体 ( $ZnS:Ag, Cl$ ) 及び緑色蛍光体 ( $ZnS:Cu, Al$ ) である。また、前記比較例の蛍光体(熱処理なし)も別途陰極線管を作製して同様に評価した。ここで蛍光膜は、通常ブラウン管製造に用いられているスラリー法(ポリビニルアルコールと重クロム酸ナトリウムによる)で、膜重量が約3.5mg/cm<sup>2</sup>になるように形成した。作製したブラウン管断面の模式図を図4に示す。蛍光膜41はフェースプレート42上に形成されている。ここで、蛍光膜はブラックマトリックス43の隙間に赤色、緑色及び青色蛍光体が区分されて形成されている。ネック管44内の電子銃45から発せられる電子線は、偏向ヨーク46によって偏向を受け、色選別電極であるシャドウマスク47を通過しさらにアルミニウム蒸着膜48を貫いて所定の発光色の蛍光体を励起する。ここで、赤色のみを表示するように信号を加えて以下の測定を行った。蛍光膜の輝度は、加速電圧27.5kV、照射電流200μA、照射面積427×320mm<sup>2</sup>で測定した。照射面積当たりの電流は、約0.15μA/cm<sup>2</sup>である。輝度の測定結果を表4に示す。

【0030】

【表4】

【0032】以上の実施例から、蛍光体合成後に特定の酸素濃度の雰囲気において熱処理することにより、蛍光体結晶中のトラップ密度を低減し、その結果蛍光体の輝度を約5%、電流係数を約2%高くできることがわかった。蛍光膜の輝度を高くできるので、高精細ディスプレイの画質を向上できる。なお、本発明はカラー陰極線管を例に説明したが、これに限らず蛍光体を発光させる自

発光型の表示装置、例えばプラズマディスプレイやフィールドエミッション型ディスプレイなどにも適用できる。

### 【0033】

【発明の効果】本発明で得られた蛍光体は、熱処理を施さない蛍光体に比べて約5%高い輝度を示した。また、本発明の蛍光体の製造方法によれば、このような蛍光体を容易に製造できることが判った。さらに、本発明の蛍光体をカラー陰極線管に適用することにより、蛍光面の輝度を高くでき、高品質の映像を表示できる。

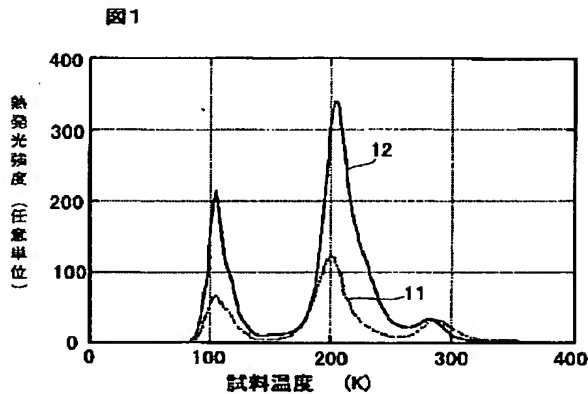
### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の蛍光体の熱発光強度の温度依存性（グローカーブ）を示す図である。

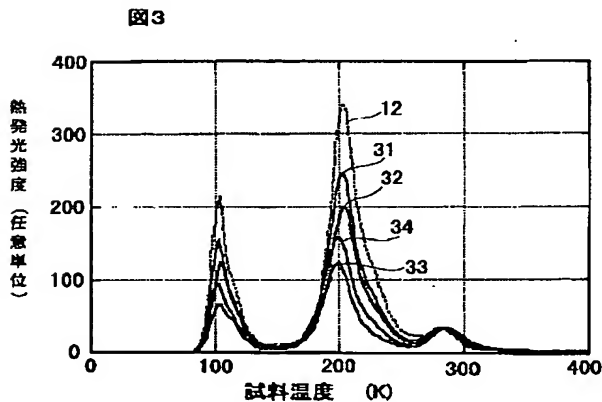
【図2】本発明実施例の蛍光体で熱処理温度を変えた試料の熱発光強度の温度依存性（グローカーブ）を示す図である。

【図3】本発明実施例の蛍光体で酸素に対するアルゴン

【図1】



【図3】



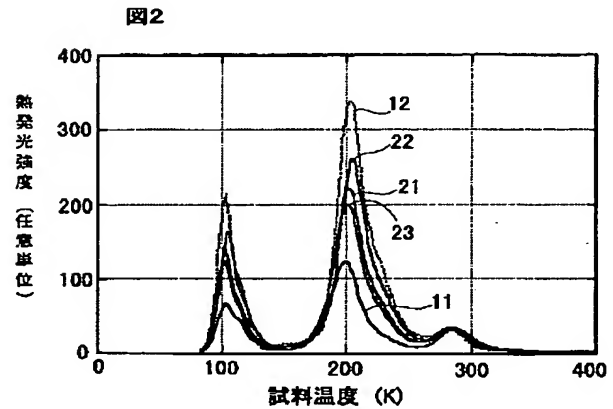
の混合比を変えた試料の熱発光強度の温度依存性（グローカーブ）を示す図である。

【図4】本発明の蛍光体を蛍光膜に用いたカラー陰極線管の一部断面模式図である。

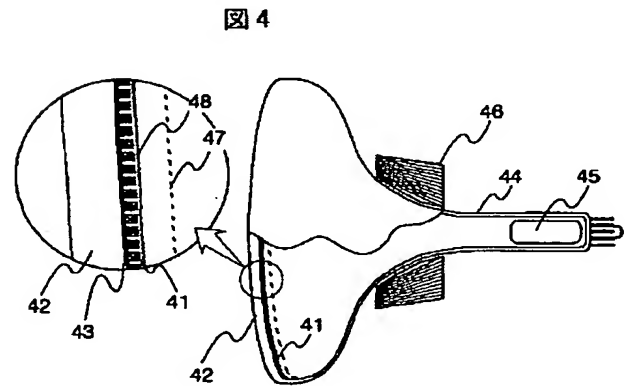
### 【符号の説明】

11・・・熱処理した試料（実施例1）、12・・・未処理の試料（比較例1）、21・・・900℃で熱処理した試料（実施例2）、22・・・950℃で熱処理した試料（実施例3）、23・・・1100℃で熱処理した試料（実施例4）、31・・・混合比0.002で熱処理した試料（実施例6）、32・・・混合比0.01で熱処理した試料（実施例7）、33・・・混合比0.05で熱処理した試料（実施例8）、34・・・混合比0.1で熱処理した試料（実施例9）、41・・・蛍光膜、42・・・フェースプレート、43・・・ブラックマトリックス、44・・・ネック管、45・・・電子銃、46・・・偏向ヨーク、47・・・シャドウマスク、48・・・Al蒸着膜。

【図2】



【図4】





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**